

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009168941

WPI Acc No: 1992-296375/ 199236

Related WPI Acc No: 1992-296372; 1992-296373

XRAM Acc No: C92-132298

XRPX Acc No: N92-226596

**Toner for developing electrostatic latent image - contg. hydrophobic silica and hydrophobic titanium oxide of specified particle size distribution curve**

Patent Assignee: MINOLTA CAMERA KK (MIOC )

Inventor: DEMIZU I; FUKAO H; NAKAMURA M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 4204751 | A    | 19920727 | JP 90337540 | A    | 19901130 | 199236 B |
| US 5219696 | A    | 19930615 | US 91798118 | A    | 19911126 | 199325   |
| JP 3038913 | B2   | 20000508 | JP 90337540 | A    | 19901130 | 200027   |

Priority Applications (No Type Date): JP 90337540 A 19901130; JP 90337538 A 19901130; JP 90337539 A 19901130

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC     | Filing Notes                     |
|------------|------|-----|----|--------------|----------------------------------|
| JP 4204751 | A    |     | 7  | G03G-009/08  |                                  |
| JP 3038913 | B2   |     | 6  | G03G-009/08  | Previous Publ. patent JP 4204751 |
| US 5219696 | A    |     | 7  | G03G-009/097 |                                  |

Abstract (Basic): JP 4204751 A

Toner contains hydrophobic silica and hydrophobic TiO<sub>2</sub> where the hydrophobic TiO<sub>2</sub> has a prim. particle size distribution curve having two peaks in the ranges of 0.010-0.020 and 0.030-0.060 micron respectively.

ADVANTAGE - By adding fluidising agent having hydrophobicity and specified particle size distribution to toner master externally, the toner has improved fluidity, chargeability and stability against environmental change and gives images with high quality e.g. high image density etc.

In an example, 100 pts. wt. of a 7:3 blend of TiO<sub>2</sub> i.e. 'Teika MT600B' (RTM: TiO<sub>2</sub>, prim. particle dia = 0.050 micron) and 'Teika MT150A' (RTM: TiO<sub>2</sub>, prim. particle dia. = 0.015 micron) was applied a soln. of 5 pts. wt. of silicon oil of formula (A) dissolved in 50 pts. wt. of xylene by spray-coating, dried and heat treated at 150 deg.C for 2 hrs. 100 pts. wt. of polyester resin, 4 pts. wt. of C-black, 3 pts. wt. of 'Spiron Black' (RTM: pigment) and 5 pts. wt. of 'Biscol 550P' (RTM: anti-offsetting agent) were blended, melt mixed, pulverised and pneumatically classified to 4-20 micron particle dia. (10.4 micron in average). To 100 pts. wt. of prepd. toner master was added 0.08 pts. wt. of surface treated TiO<sub>2</sub> obtd. as above and 0.2 pts. wt. of 'Aerosil R0972' (RTM: hydrophobic silica), so that aimed toner was obtd.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5219696 A

Toner for developing electrostatic latent images comprises (a) a thermoplastic resin; (b) titanium oxide having max. particle size distribution within 10-20 microns; and (c) titanium oxide having max. particle size distribution within 30-60 microns. Opt. toner comprises aluminium oxide as (b) and (c), having similar particle sizes. Amts. of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the toner is 0.2-3.0 wt.%. Wt. ratio particle size distribution 10-20 microns:30-60 microns is 1:9-1.

USE - In prodn. of stable copied images of high quality in electrophotography, electrostatic recording and electrostatic printing.

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; CONTAIN;  
HYDROPHOBIC; SILICA; HYDROPHOBIC; TITANIUM; OXIDE; SPECIFIED; PARTICLE;  
SIZE; DISTRIBUTE; CURVE

Derwent Class: A26; A89; E32; E33; E36; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E31-D03; E35-K02; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0202 0231 1288 1306 2001 2014 2325 2331 2332 2424 2427

2440 2507 2542 2585 2651 2729 2808 3003

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 05- 13- 143 229 231 24- 31- 332 368 38- 392 393 394 398 431

434 445 477 479 575 583 589 592 593 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782

M903 M904 M910 Q342 R032 R01966-M

\*02\* B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782

M903 M904 M910 Q342 R032 R01694-M

Derwent Registry Numbers: 1694-U; 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-M; R01694-M

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-204751

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月27日

G 03 G 9/08

7144-2H G 03 G 9/08

3 7 5  
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 平2-337540

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 中 村 光 俊 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内

⑱ 発 明 者 出 水 一 郎 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内

⑱ 発 明 者 深 尾 博 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内

⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
社

⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 蓑 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

1. 疎水性シリカと疎水性酸化チタンを含有せしめてなり、かつ該疎水性酸化チタンが一次粒径で10～20 $\mu\text{m}$ と30～60 $\mu\text{m}$ にピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2. 疎水性シリカと疎水性酸化アルミニウムを含有せしめてなり、該疎水性酸化アルミニウムが一次粒径で10～20 $\mu\text{m}$ と30～60 $\mu\text{m}$ にピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する静電荷像現像用トナーに関する。

従来技術

電子写真等においては、トナーとキャリアとの

混合系現像剤を用いたカスケード現像法(アメリカ合衆国特許(USP)第2297691号、USP第2618552号)もしくは磁気ブラシ現像法(USP第2832311号)によるか、又はトナーのみからなる現像剤を用いたタッチダウン現像法(USP第4121931号)、非磁性一成分現像法(USP第3731146号)などにより、静電荷像を可視化して又は静電荷像を反転現像により可視化して高品質な安定した画像をえる。

これらの現像法に適用するトナーとしては、バインダーとしての熱可塑性樹脂に帯電制御剤としての染料、着色剤としての顔料また離型剤としてのワックス等を加えて混練、粉碎、分級を行い平均粒径が4～25 $\mu\text{m}$ のトナー粒子としたものが用いられている。そして一般的にトナーに流動性を付与したりクリーニング性を向上させたりするために無機微粉末が添加される。それらの無機微粉末の中でも、入手が容易であり、流動性に優れ、キメの細かい画像が得られるという理由で、シリカが最も汎用されている。

しかし、シリカは、帯電レベルが高く、トナーの帯電量が高くなりすぎ、画像濃度が低下する問題がある。またトナーに添加されるシリカ粒子は、一般に小粒径であり、キャリアと混合して使用されると、シリカ粒子がトナー表面に埋め込まれてしまい、流動性が低下するという問題がある。また、シリカは水分を表面に吸着しやすく、耐湿性に劣り、その問題を防止するために、シリカ粒子表面に種々の疎水化処理を施す技術が提案されているが、それでも依然として耐環境性の改善が望まれる。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、流動性、帯電性および環境安定性に優れたトナーを提供することを目的とする。

本発明はさらに、トナーカブリが発生せず、キメ、画像濃度等に優れた高画質の画像を形成できるトナーを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

すなわち、本発明は疎水性シリカと疎水性酸化

チタンを含有せしめてなり、かつ該疎水性酸化チタンが一次粒径で $10 \sim 20 \mu\text{m}$ と $30 \sim 60 \mu\text{m}$ にピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

さらに本発明は、疎水性シリカと疎水性酸化アルミニウムを含有せしめてなり、該疎水性酸化アルミニウムが一次粒径で $10 \sim 20 \mu\text{m}$ と $30 \sim 60 \mu\text{m}$ にピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

本発明に使用するシリカは、通常トナーに添加されるもの、即ち1次粒径で $5 \sim 20 \mu\text{m}$ のもので、疎水化処理されたものが使用される。例えば、疎水性シリカR-972(1次粒径 $16 \mu\text{m}$ :日本アエロジル社製)、疎水性シリカR-974(1次粒径 $12 \mu\text{m}$ :日本アエロジル社製)、疎水性シリカR-976(1次粒径 $7 \mu\text{m}$ :日本アエロジル社製)等種々入手可能である。本発明においては、シリカをトナーに対して、 $0.1 \sim 1.0$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 0.5$ 重量%添加する。その量が $0.1$ 重量%より少ないと、シリカの添加

効果がなく、 $1.0$ 重量%を越えると、シリカの高い帯電レベル、劣った耐環境性を改良することはできない。

本発明はさらに従来から使用されているシリカに、疎水性酸化チタンあるいは疎水性酸化アルミニウム粒子を加える。疎水性酸化チタンあるいは疎水性酸化アルミニウムはシリカより帯電レベルが低いため、これらの粒子を添加することにより、シリカの有する高い帯電レベルを抑制し、画像濃度の低下の問題が改良される。

1次粒径として $10 \sim 20 \mu\text{m}$ にピークを有する疎水性酸化チタンまたは疎水性酸化アルミニウム粒子(以下、単に「小粒径粒子」という)を使用するのは、シリカの有する優れた流動性、画像に対するキメの細かさ等の長所を活かしつつ、シリカの有する高い帯電レベルを抑制し、環境安定性を向上させるためである。さらに1次粒径として $30 \sim 60 \mu\text{m}$ にピークを有する疎水性酸化チタンまたは疎水性酸化アルミニウム粒子(以下、単に「大粒径粒子」という)を使用するのは、大粒径粒子を

添加することにより、シリカおよび小粒径粒子がトナー粒子に埋まり込むことを有効に防止し、流動性、帯電安定性を長期に渡って維持するためである。特に、カラーコピー用複写機に使用される、透光性カラートナーは、その透光性を確保するために、通常の黒トナーに使用する結着樹脂に比べ、より分子量の低い、従ってより軟らかい結着樹脂が使用されているので、シリカあるいは小粒径粒子のトナーへの埋まり込みの問題がより顕著となる。本発明はこのような透光性カラートナーにも有効である。

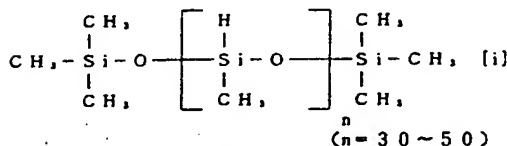
トナーに添加される大粒径粒子および小粒径粒子の合計量は、トナーに対して $0.2 \sim 3.0$ 重量%、好ましくは $0.2 \sim 2.0$ 重量%である。 $0.2$ 重量%より少ないと、それらの微粒子の添加の効果が得られず、 $3.0$ 重量%より多いと、帯電レベルが低くなりすぎるという問題が生じる。

小粒径粒子と大粒径粒子の混合割合は、 $1:9 \sim 1:1$ 、好ましくは $1:4 \sim 2:3$ である。大粒径粒子が $1:9$ の割合より大きいと流動性、帯

電性、画像におけるキメの細かさ等の改善が十分に行われず、大粒径粒子の割合が1:1より小さいと、トナーがキャリアと混合攪拌されていると、シリカあるいは小粒径粒子がトナー粒子中に埋め込まれることが、有効に防止されないため、流動性の劣化、トナー帯電量の上昇に伴う複写画像濃度の低下等の問題が生じる。

本発明の無機微粉末をトナーに含有させるには、トナーと無機微粒子とを通常の割合でブレンダーやミキサーにて混合攪拌してトナー表面に無機微粉末を一様に付着させる等公知の方法を適用すればよい。

本発明の無機微粉末後処理剤が添加されるトナーは一般に少なくともアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂またはエポキシ樹脂等のバインダー樹脂、着色剤からなる微小粒子で、磁性キャリア粒子とともに二成分で使用するもの、トナーを非磁性一成分で使用するもの、トナー内部に磁性剤を含有させたトナー(磁性トナー)として一成分で使



をしたシリコンオイル5重量部をキシレン50重量部で希釈した溶液でスプレー塗布した。乾燥後、得られた二酸化チタンを150℃1時間加熱処理し、疎水化処理された二酸化チタンBを得た。

#### キャリアの製造例

スチレン、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸からなるスチレン-アクリル系共重合体(1.5:7:1.0:0.5)80重量部をブチル化メラミン樹脂20重量部をトルエンで希釈し、固形比2%のスチレンアクリル樹脂溶液を調合した。

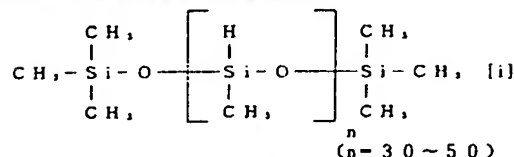
芯材として焼成フェライト粉(F-300;平均粒径:50μm、嵩密度:2.53g/cm<sup>3</sup>;パウダーテック社製)を用い、上記スチレンアクリル樹脂溶液をスピラーコーター(岡田精工社製)により塗布し、乾燥した。得られたキャリアを熱風循環

用するもの等存在するが、本発明はいずれのトナーにも適用できる。

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

#### チタン製造例1

1次粒径50nmの二酸化チタン(MT600B;テイカ社製)と1次粒径15nmの二酸化チタン(MT150A;テイカ社製)を7(MT600B):3(MT150A)の割合で混合した。この混合物100重量部を、下記構造式[i]:



をしたシリコンオイル5重量部をキシレン50重量部で希釈した溶液でスプレー塗布した。乾燥後、得られた二酸化チタンを150℃1時間加熱処理し、疎水化処理された二酸化チタンAを得た。

#### チタン製造例2

1次粒径50nmの二酸化チタン(MT600B;テイカ社製)100重量部を、下記構造式[i]

式オープン中にて140℃で2時間放置して焼成した。冷却後、フェライト粉バルクを目盛り210μmと90μmのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振盪器を用いて解砕し、樹脂コートされたフェライト粉とした。このフェライト粉に対し、上記塗布、焼成、解砕をさらに3回繰り返した(1次焼成)。

1次焼成で得られたフェライト粉を上記オープン中にて170℃で3時間焼成した(2次焼成)。冷却後、フェライトバルクを上記と同様に解砕し、樹脂被覆キャリアを得た。

得られたキャリアの平均粒径は52μm、被覆樹脂量(Rc)は2.95%、熱分解ピーク温度は295℃、電気抵抗は約4×10<sup>10</sup>Ωcmであった。

なお、被覆樹脂量(Rc)は以下のようにして求めた。

樹脂被覆キャリア約5g、あらかじめ重量W<sub>1</sub>(g)を精秤した10ccの磁性ルツポに入れ、全体の重量W<sub>2</sub>(g)を精秤する。このルツポをマッフル炉に入れ、毎分15度のスピードで900℃まで

昇温し、900℃に保った状態で3時間放置し、被覆樹脂を燃焼させ、その後、常温まで放冷する。常温に達した後、直ちにキャリアの入ったルツボの重量 $W_2(g)$ を精秤する。被覆樹脂量(Rc)は、下記式で求められる。

$$Rc(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_0} \times 100$$

キャリア粒径の測定はマイクロトラック社のレーザ回折式粒度分布測定器を使って測定した。

高密度の測定は、蔵持科学器械製作所製高比重測定器を用いてJIS Z 2504に従って測定した。

熱分解ピーク温度は、熱分析機(セイコー電子社製、SSS-5000)によるDSC曲線から求めた。

#### 実施例1

- ・熱可塑性ポリエステル樹脂(Mn:約6100、Mw:約202500) 100重量部;
- ・カーボンブラックMA100(三菱化成社製) 4重量部;

化学工業社製) 3重量部;

上記材料を実施例1と同様にして、粒径4~20 $\mu m$ 、平均粒径10.2 $\mu m$ の粒子2を得た。

次に、上記で得られた粒子2に対して、チタン製造例1で得られたチタンAを1.0重量%およびシリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.2重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子2に付着させ、トナー②を得た。

#### 比較例1

粒子1に対して、チタン製造例2で得られたチタンBを0.8重量%およびシリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.2重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子1に付着させ、トナー③を得た。

#### 比較例2

粒子1に対して、チタン製造例2で得られたチタンBを1.0重量%およびシリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.5重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子1に付着させ、トナー④を得た。

・スピロンブラックTOH(保土ヶ谷化学工業社製) 3重量部;

・ビスコール550P(三菱化学社製)

5重量部;

上記材料をヘンシェルミキサーで十分混合し、二軸押出機で混練後、冷却した。混練物を粗粉碎し、その後ジェット粉碎機と風力分級機を用い、粒径4~20 $\mu m$ (平均粒径10.5 $\mu m$ )の粒子1を得た。

次に、上記で得られた粒子1に対して、チタン製造例1で得られたチタンAを0.8重量%および疎水性シリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.2重量%を使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子1に付着させ、トナー①を得た。

#### 実施例2

- ・熱可塑性ポリエステル樹脂(Mn:約4300、Mw:約12700) 100重量部;
- ・シアン染料Lionol Blue FG-7350(東洋インキ社製) 3重量部;
- ・荷電制御剤ポントロンE-84(オリエント

#### 比較例3

粒子1に対して、チタン製造例2で得られたチタンBを0.8重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子1に付着させ、トナー⑤を得た。

#### 比較例4

粒子1に対して、シリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.4重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子1に付着させ、トナー⑥を得た。

#### 比較例5

粒子2に対して、チタン製造例2で得られたチタンBを1.0重量%およびシリカ(R-972:日本アエロジル社製)を0.2重量%使用し、ヘンシェルミキサー中で粒子2に付着させ、トナー⑦を得た。

以上のトナー①~⑦の調製を表1にまとめた。

表 1

|      | トナーサンプルNo. | 粒子  | 後処理剤(添加量;重量%)      |
|------|------------|-----|--------------------|
| 実施例1 | ①          | 粒子1 | チタンA(0.8)、シリカ(0.2) |
| 実施例2 | ②          | 粒子2 | チタンA(1.0)、シリカ(0.2) |
| 比較例1 | ③          | 粒子1 | チチンB(0.8)、シリカ(0.2) |
| 比較例2 | ④          | 粒子1 | チチンB(1.0)、シリカ(0.5) |
| 比較例3 | ⑤          | 粒子1 | チチンB(0.8)          |
| 比較例4 | ⑥          | 粒子1 | シリカ(0.4)           |
| 比較例5 | ⑦          | 粒子2 | チチンB(1.0)、シリカ(0.2) |

諸特性に対する評価

トナーサンプル①～⑦とキャリアを8/92(重量比)の割合で混合し、現像剤を調製した。この現像剤の帯電量を測定するとともに、トナーサンプル①、③～⑥は複写機EP-570(ミノルタカメラ社製)を、トナーサンプル②、⑦はEP-570をオイル塗布ローラータイプの定着機に改良した複写機を用い、画像上のカブリ、キメ、I.D.を評価した。

## ・画像上のカブリ

前記した通り各種トナー及びキャリアの組み合わせにおいて、上記複写機を用いて画出しを行った。画像上のカブリについては、白地画像上のトナーカブリを評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

## ・画像上のキメ

前記した通り各種トナー及びキャリアの組み合わせにおいて、上記複写機を用いて画出しを行った。画像上のキメについては、ハーフ画像上のキメを

評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

## ・画像濃度(I.D.)

上記と同様の条件で適性露光条件下でコピーし、I.D.の評価を行なった。ベタ部の画像濃度をスクラ濃度計により測定してランク付けを行った。△ランク上で実用上使用可能であるが○以上が望ましい。

## ・トナー流動性の評価

トナー流動性は嵩密度を用いて評価した。

嵩密度(g/cc); 0.360以上 : ○  
0.340～0.360 : △  
0.340以下 : ×

とランク付けし、△ランク以上で実用上使用可能であるが、○ランクが望ましい。

## ・帯電の環境変動

現像剤を10℃、15%の環境下で24時間保管後の帯電量(Q<sub>LL</sub>)および30℃、85%の環境下で24時間保管後の帯電量(Q<sub>HH</sub>)を求め、

その差ΔQ;

$$\Delta Q = Q_{LL} - Q_{HH} (\mu C/g)$$

を求め、以下のごとくランク付けを行なうことにより、帯電の環境変動を評価した。

以上の評価結果を表2にまとめた。

×は環境変動が大きく実用不可であることを、  
△以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましいことを示す。

表-2

|      | トナーサンプルNo. | 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) | カブリ | キメ  | I.D. | 流動性 | 環境変動 |
|------|------------|-------------------------|-----|-----|------|-----|------|
| 実施例1 | ①          | -15.1                   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○    |
| 実施例2 | ②          | -14.9                   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○    |
| 比較例1 | ③          | -13.7                   | ○   | △~× | ○    | △   | △    |
| 比較例2 | ④          | -19.9                   | ○   | ○   | ×    | ○   | ×    |
| 比較例3 | ⑤          | -8.8                    | ×   | ×   | ○    | ×   | △    |
| 比較例4 | ⑥          | -21.2                   | ○   | ○   | ×    | △   | ×    |
| 比較例5 | ⑦          | -13.1                   | ○   | ×   | ○    | ×   | △    |



発明の効果

本発明に従い、疎水性シリカにさらに1次粒径として10～20 $\mu\text{m}$ と30～50 $\mu\text{m}$ の2つにピークを有する疎水性酸化チタン又は疎水性酸化アルミニウムを添加することによりトナーの適正な帯電レベルが達成され、かつ流動性、帯電安定性、環境安定性に優れ、画質(カブリ、キメ等)に優れたトナーとすることができる。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 稔(ほか1名)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**